

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **06287516 A**

(43)Date of publication of application: **11.10.94**

(51)Int. Cl **C09D199/00**

(21)Application number: **05098951**

(22)Date of filing: **31.03.93**

(71)Applicant: **RENGO CO LTD**

(72)Inventor: **SAKOTA NAOICHI
ODA KADOAKI
TERADA MIKIO**

(54)SYNTHETIC JAPANESE LACQUER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a synthetic Japanese lacquer which is excellent in dryability and exhibits stable quality, such as the dynamic viscoelasticity of the coating film, comparable to that of natural Japanese lacquer, by using a urushiol analogue having substrate activity with laccase.

CONSTITUTION: Laccase secreted in a culture solution

by Pycnoporus coccineus, which is a wood putrefying bacterium, and a mixture of glycoprotein and a water-soluble polysaccharide separated from natural Japanese lacquer are incorporated into a urushiol analogue containing at least 60% catechol derivative having both 15-22C alkenyl groups with at least two double bonds in cis arrangement through a methylene group and at least two hydroxyl groups as substituents on a benzene ring.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287516

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 D 199/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

PDB

7415-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-98951

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年11月4日～
11月6日、社団法人色材協会主催の「'92 International Conference on Colour Materials」において文書をもって発表

(71)出願人 000115980

レンゴー株式会社

大阪府大阪市福島区大門4丁目1番186号

(72)発明者 迫田直一

神戸市東灘区住吉本町1-23-24

(72)発明者 小田圭昭

鶴岡市青柳町30-19

(72)発明者 寺田幹雄

西宮市甲子園浦風町17-7-202

(74)代理人 弁理士 尾関弘

(54)【発明の名称】 合成漆塗料

(57)【要約】

【目的】ラッカーゼに対して基質活性を有するウルシオール類似物を用いて乾燥性に優れ、塗膜の動的粘弾性等が天然漆に匹敵する安定した品質を示す合成漆塗料を提供すること。

【構成】ベンゼン環に、炭素数15～22で、メチレン基を介してcis配置の二重結合を2個以上有するアルケニル基、並びに少なくとも2個の水酸基を置換基に持つカテコール誘導体を60%以上含有するウルシオール類似物に、木材腐朽菌であるヒイロタケ(*Pycnoporus coccineus*)が培養液中で分泌するラッカーゼと、天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物を含有させしたこと。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ベンゼン環に、炭素数15～22で、メチレン基を介してcis配置の二重結合を2個以上有するアルケニル基、並びに少なくとも2個の水酸基を置換基に持つカテコール誘導体を60%以上含有するウルシオール類似物に、木材腐朽菌であるヒイロタケ (*Pycnoporus coccineus*) が培養液中で分泌するラッカーゼと、天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物を含有せしめたことを特徴とする合成漆塗料。

【請求項2】上記ラッカーゼをカテコールを基質とした酵素電極法による酵素活性値で、ウルシオール類似物1g当たり 6.00×10^4 unit以上と、天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物を乾燥重量で、ウルシオール類似物1g当たり5～20重量%を配合させてなる請求項1記載の合成漆塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は常温で乾燥、硬化することにより天然漆膜に匹敵する動的粘弹性等を示す合成漆塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】精製漆は漆科植物の幹部から採取した原料漆液を、濾過、なやしあるいはくろめ等の処理加工したもの、場合によってはこれに色剤を添加したもの下さい、生漆、なじじ漆、透るいろ漆、透つや漆、透つや消漆、黒つや漆、黒ろいろ漆、黒つや消漆等の種類がある。この天然産の精製漆は常温乾燥性を有し、その塗膜は韌性に富む優雅な光沢を持ち、耐薬品性で付着性、耐久性が良いため、工芸品、屋内装飾塗装に広く用いられているが、次の様な欠点を有している。

【0003】(1) 産地及び採取の時期により、その成分及び組成を異にし、塗料として使用する場合に不都合ことが多い。

【0004】(2) 漆の木の栽培は長年の歳月を要し、かつ漆液の採取は多大の労力を必要とするため著しく高価である。

【0005】天然産の原料漆液の組成は、日本産漆を例にとると、次に示す通りである。

フェノール性化合物	60～65重量%
水溶性多糖類	5重量%
糖蛋白	2重量%
ラッカーゼ	0.2重量%
水	20～30重量%

【0006】漆の塗膜の形成は、フェノール性化合物が酵素の作用により酸化、重合して硬化することが知られているが、このフェノール性化合物はウルシオールと命名されており、主成分はカテコール環の3位の側鎖として、炭素数15の直鎖アルキル基及びアルケニル基を有する化合物の混合物であることが知られている。

【0007】ウルシオールは漆塗料の塗膜形成に重要な

成分であるために、従来から、高価な天然漆の代替物の開発を目的とし、ウルシオール類似物を製造せんとする試みは種々提唱されている。特開昭51-54520号公報では、ブタジエンオリゴマーとカテコールをフリーデルクラフツ型触媒の存在下で加熱反応させる方法が、また、特開平1-294777号公報では桐油とカテコールをフリーデルクラフツ型触媒の存在下で加熱反応させる方法などがある。

【0008】しかし、前者の類似物は、天然漆に增量剤として添加されているだけである。また、後者の類似物は、天然漆のアセトン不溶成分を配合し、合成漆塗料として用いられているが、これらの方では、いずれも、酵素として天然漆に含有されるものを用いるため、産地及び採取時期等の原因により、その酵素活性が異なり塗料の乾燥性に影響を及ぼしている。その結果、その合成漆塗料を安定した品質に保つことが困難となっている。わが国の年間天然漆使用量は約300トンで、その内約260トンを中国からの輸入に頼っているが、さらに、その内約1/3が、そのままでは使用に耐えないと程、乾燥性が悪いものとなっている。この様に良質の漆を入手できない、品質が改善されない等の問題が起きており、天然漆に含有されている酵素を利用するのは好ましくない。

【0009】酵素として利用されているラッカーゼは、特開平2-135089号にある木材腐朽菌の一種、ピクノポラス・コクシネウス (*Pycnoporus coccineus* (IFO 4923)) が培養物中に分泌するもので、変質した天然漆に添加することにより、その塗膜の乾燥時間を短縮して塗膜強度を増強するのに用いられているが、ウルシオール類似物と組み合わせた合成漆塗料は例がない。

【0010】また、ウルシオール類似物として有用であるためには、互いに隣接してベンゼン環に置換した水酸基の数が2個必要であることと並び、ウルシオール類似物の側鎖の二重結合の数が2個以上必要であることは知られているが、その側鎖の立体構造まで解明したものはない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】天然漆は、その塗膜の優美さ、堅牢な点で塗料の中で抜きん出た存在であるが、天然品であるため生産量が限定され、生産も人手によるところが多く、他の塗料に比べて著しく高価である。さらに、天然産漆は産地、樹液の採取時期、気候等により成分の組成が変化し、乾燥性及び塗膜の光沢等の特性が異なるため品質の均一なものが得られにくい。しかも、生漆を精製漆にするための「なやし」及び「くろめ」の工程は経験的な勘に頼ることが多く、品質の安定化を困難とする要因でもある。

【0012】また、培養酵素を利用した合成漆塗料に関しては、天然漆と同様な常温乾燥性並びに天然漆膜に匹敵する動的粘弹性等を有しているものはない。

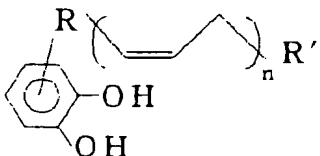
【0013】本発明は先のラッカーゼに対して基質活性を有するウルシオール類似物を用いて乾燥性に優れ、塗膜の動的粘弾性等が天然漆に匹敵する。そして、類似物及び酵素は人工品であるために、安定した品質を示す合成漆塗料を提供することを目的とする。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく銳意研究した結果、ベンゼン環に、炭素数15～22で、メチレン基を介してcis配置の二重結合を2個以上有するアルケニル基、並びに少なくとも2個の水酸基を置換基を持つカテコール誘導体、すなわち一般式〔化1〕で表される化合物〔式中R及びR'はそれぞれ直鎖アルキル基または直鎖アルケニル基を示し、nは2以上の整数、かつカテコール側鎖の炭素数の総和は15～22である〕に代表される誘導体を60%以上含有するウルシオール類似物に、木材腐朽菌であるヒロタケ(*Pycnoporus coccineus*)が培養液中で分泌するラッカーゼと、天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物を配合することにより、前記目的を達成出来ることを見出した。

[0015]

〔化1〕



[0016]

【発明の作用】本発明は、ウルシオール類似物として、上述した一般式〔化1〕で表される化合物〔式中R及びR'は上記に同じ〕に代表される誘導体を60%以上含有するウルシオール類似物を用い、木材腐朽菌であるヒイロタケが培養液中で分泌するラッカーゼと、天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物を配合することを主要な構成としており、上記一般式で示されるc-i-s配置の二重結合を2個以上有するアルケニル基を持つウルシオール類似物が上記ラッカーゼに対して極めて基質活性が高いことから、このウルシオール類似物を60%以上含有するウルシオール類似物からなる合成漆塗料は、極めて乾燥性に優れている。

【0017】また、本発明に配合される天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の品質は、原料である天然漆の品質に左右されないため、本発明により得られる合成漆塗料は、乾燥性及び動的粘弹性が安定する。

【0018】本発明の合成漆塗料の硬化膜の形成に関しては、ウルシオール類似物のフェノール性水酸基の酸化反応による重合物、及び類似物あるいはその重合物と糖蛋白からの反応による多糖類の生成が寄与しているものと考えられるが、詳細については不明である。

[0019]

10

【実施例】本発明を、実施例及び比較例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により何等の制限を受けるものではない。

【0020】(ウルシオール類似物の合成) ウルシオール類似物の合成自体は、公知の方法により合成することができる。不飽和脂肪酸であるリノール酸 ($F = 2$) に臭素を付加させることにより、二重結合を保護すると、結晶性及び油状の四臭素付加物が生成する。この内、この結晶性の臭化物を酸塩化物に化成して、ベラトロール 10 にフリーデルクラフト反応によりアシル化を行い、脱メチル化、ケトンのクレメンセン還元と同時に脱臭素化し二重結合を再生させると、カテコール環の4位に炭素数 18 で、9、12位に *c i s* 配置の二重結合を2個有する直鎖炭化水素基を導入した化合物 (ジエニルカテコールI) が、ほぼ100%の純度で、原料であるリノール酸に対して30%の収率で得られた。この時、油状の臭化物から、*t r a n s* 配置の二重結合を持つ幾何異性体を72%含む異性体混合物 (ジエニルカテコールII) が、リノール酸に対して40%の収率で得られた。

20

【0021】不飽和脂肪酸にリノレン酸 ($F = 3$) を用いることによって、カテコール環の4位に炭素数18で、9、12、15位に3個のcis配置の二重結合を有するウルシオール類似物 (トリエニルカテコール) が得られた。また、オレイン酸 ($F = 1$) から、カテコール環の4位に炭素数18で、9位に1個のcis配置の二重結合を有するウルシオール類似物 (モノエニルカテコール) が得られた。

飽和炭化水素基を導入する場合、4位の場合と比べ、より多段階の合成経路を必要とする。不飽和側鎖部分としてリノール酸メチルを出発原料にして、これを水素化リチウムアルミニウムで還元し、得られたアルコールをハロゲン化し、ハロゲン化アルケニルを合成する。一方、カテコール環になる部分はフランカルボン酸メチルを電解酸化、さらに酢酸メチルとのクライゼン型縮合及び水素化反応を経てテトラヒドロフラン誘導体を合成する。両者のアルキル化により合成した化合物を酸を用いて、加水分解、分子内アルドール反応により、カテコール環の3位に炭素数18で、9、12位にc i s配置の二重結合を2個有する直鎖炭化水素基を導入した化合物（ジエニルカテコールIII）を得ることができた。

【0023】最も簡便で、且つ効率の良い先に示したジエニルカテコールI及びIIの合成について、更に詳しく説明する。

【0024】リノール酸の臭素付加反応は、冰酢酸溶媒中、0～10℃で先の酸に臭素を添加することで行い、また、酸塩化物に化成する反応は、塩化メチレン中、N、N-ジメチルホルムアミド存在、還流下、臭化物に塩化チオニルを添加することで行う。アシル化は先に合成した酸塩化物に塩化メチレン及びベラトロールを混合

し還流させた後、無水塩化アルミニウムを投入して行い、続いて、 $-70\sim-80^{\circ}\text{C}$ 、塩化メチレン溶媒中、三臭化ホウ素を用いて脱メチル化を行う。最後に、亜鉛粉末及び塩化第二水銀から調製した亜鉛アマルガムを入れた塩酸及びトルエン溶媒中に先の合成物を添加することによりクレメンセン還元を行う。

【0025】(ラッカーゼの製造) 本発明で用いられるラッカーゼの製造方法は、特開平2-135089号に準じて行った。つまり、ピクノポラス・コクシネウス(*Pycnoporus coccineus*(IF04923))を、下記に示す液体培地で 25°C 、14日間振とう培養または通気培養する。この様にして得られた培養物からラッカーゼを採取し、濃縮及び精製を行い、ラッカーゼを得た。

【0026】

ブドウ糖	20	g
コーンスチイープリカ	2.9	g
L-アスパラギン	1.25	g
2、5-キシリジン	110	μg
アデニン	27.5	mg
チアミン塩酸塩	50	μg
KH ₂ PO ₄	1	g
NaHPO	0.1	g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.5	g
CaCl ₂	10	mg
FeSO ₄ ·7H ₂ O	10	mg
MnSO ₄ ·4H ₂ O	1	mg
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1	mg
CuSO ₄ ·5H ₂ O	4	mg
水	1	l

【0027】得られたラッカーゼは下記性質を有するものである。

【0028】(1) 作用

ジヒドロキシベンゼンとその誘導体、メトキシル基を有するフェノール誘導体及びジアミノベンゼンとその誘導体を酸化する。

【0029】(2) 基質特異性

m-クレゾール、p-トルイジン、2、5-キシリジンに対しては酸化作用はない。

【0030】(3) 至適pHは4.5付近である。

【0031】(4) 热安定性

60℃までの熱に安定であるが、80℃で失活する。

【0032】(5) ジチオスレイトール、L-システィンにより活性が阻害される。

【0033】(6) 等電点のpHは3.5付近である。

【0034】(7) この酵素は約0.31%の銅を含有し、水溶液は深青色を呈する。

【0035】(8) この酵素の作用には酸素を必要とする。

【0036】(糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物の調製) 本発明で用いられる糖蛋白及び水溶性多糖類の混合

10

20

30

40

50

物はそれぞれ、漆科植物の樹幹から採取した漆原液に2~4重量倍のアセトンを加えて攪拌して生成する沈殿を濾過後、減圧乾燥により得ることができる。これらの成分は、良質の天然漆はもちろん乾燥性の悪い天然漆からも得ることができる。通常、糖蛋白及び水溶性多糖類の割合は重量比で3/7程度である。

【0037】

【実施例1~5】ウルシオール類似物1gの10重量%に相当する不乾漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物(糖蛋白30%含有)と、ウルシオール類似物1gに対し 1.83×10^5 unitに相当する本酵素を、予め混合しておく。その後、類似物を加え、さらにオートマチックフーバーマーラー(東洋精機、60 rpm)を用いて混合した。類似物には、ジエニル側鎖の2つの二重結合がcis配置となっているジエニルカテコールIに対し、cis配置の他にtrans配置を持つ幾何異性体が72%を占めるジエニルカテコールIIを100/0、75/25、50/50重量の割合で混合することにより、メチレン基を介した二重結合が全てcis配置である化合物とその他の幾何異性体の比が、100/0、82/18、64/36のものを作成、W/Oエマルジョン化した合成漆塗料を調製し、それぞれ実施例1、2、3とした。

【0038】いずれの実施例においても、用いた糖蛋白及び水溶性多糖類は不乾漆から分離したものであり、天然漆含有の酵素の存在は系中に認められないために、硬化に対する酵素の影響は培養酵素に限られている。

【0039】また、ウルシオール類似物として4位の側鎖の9、12、15位にcis配置の二重結合を有する不飽和数3のトリエニルカテコールを用い、ウルシオール類似物を除く他の部分を実施例1~3と同様に調製し、それを実施例4とした。また、ウルシオール類似物としてカテコール環の3位に炭素数18で、9、12位にcis配置の二重結合を2個有するジエニルカテコールIIIを用い、ウルシオール類似物を除く他の部分を実施例1~3と同様に調製し、それを実施例5とした。

【0040】

【比較例1~3】ジエニルカテコールIに対しジエニルカテコールIIを25/75、0/100重量の割合で混合することにより、cis配置の二重結合のみ有する化合物とその他の幾何異性体の比が、46/54、0/100であるものをウルシオール類似物として用いて、実施例1~5と同様に合成漆塗料を調製し、それぞれ比較例1、2とした。

【0041】また、ウルシオール類似物にcis配置の二重結合を1個有するモノエニルカテコールを用い、実施例1~5と同様に合成漆塗料を調製し、比較例3とした。

【0042】得られた合成漆塗料をアプリケーターでガラス板に塗布し、30℃、80%RHに設定した恒温恒

湿槽内にRCI型乾燥時間測定機を設置し乾燥時間を測定した。結果を試料の配合と共に表1に示した。

* 【表1】

実施例 成分	例1	例2	例3	例4	例5	比較例1	比較例2	比較例3
ジエニルカテコールI	1.00g	0.75g	0.50g	—	—	0.25g	—	—
ジエニルカテコールII	—	0.25g	0.50g	—	—	0.75g	1.00g	—
ジエニルカテコールIII	—	—	—	—	1.00g	—	—	—
トリエニルカテコール	—	—	—	1.00g	—	—	—	—
モノエニルカテコール	—	—	—	—	—	—	—	1.00g
二重結合における異性体比 cis-cis/trans-trans(cis)	100/0	82/18	64/36	100/0	100/0	46/54	0/100	100/0
培養ラッカーゼ緩衝液	1500μℓ							
ウルシオール類似物1g に加えた酵素活性(unit)	1.83×10 ⁵							
アセトン粉末	0.10g							
乾燥時間	8.0h	19.0h	54.0h	5.0h	7.0h	92.0h	120h	×

【0044】カテコール環の4位に結合したジエニル側鎖にcis配置の二重結合を2個持つジエニルカテコールIは、それ1gに対し1.83×10⁵unitの本酵素を添加すると約8時間で良好な硬化膜を形成した(実施例1)。

【0045】これに対し、ジエニルカテコールIIをジエニルカテコールIに添加することにより、cis配置の二重結合のみ持つ化合物(cis-cis)に対して、trans配置の二重結合を持つ幾何異性体(cis-trans, trans-trans)の割合を増加させた場合、cis配置の二重結合のみ持つ化合物が60%以上を占めるウルシオール類似物は、約55時間以内で乾燥し比較的良好な膜を与えた(実施例2及び3)。しかし、60%以下では、乾燥時間が非常に長く、しかも、得られた膜は軟く、膜として不十分であった(比較例1及び2)。これは、ジエニル側鎖はメチレン基を介してcis構造(cis-cis)をとる方が、trans構造(cis-trans, trans-trans)をとるよりも優先的に硬化に寄与することによるものと考えられる。

【0046】側鎖の9、12、15位にcis配置の二重結合を有する不飽和数3のトリエニルカテコールをウルシオール類似物として用いた実施例4では、本酵素を添加すると、約5時間で良好な硬化膜を形成し、ジエニルカテコールIより良い結果を示すが、原料の酸に対して収率が低い傾向がある。また、側鎖の9位にcis配置の二重結合を有する不飽和数1のモノエニルカテコールをウルシオール類似物として用いた比較例3では、膜を形成するには至らなかった。

【0047】先に述べた類似物と比べ側鎖の置換位置が

異なり、カテコール環の3位に炭素数18で、9、12位にcis配置の二重結合を2個有する直鎖炭化水素基を導入したジエニルカテコールIIIをウルシオール類似物として用いた実施例5では、本酵素を添加すると、約7時間で良好な硬化膜を形成した。

【0048】硬化してから2か月後に漆膜を剥離し動的粘弾性自動測定機(レオバイブロンDDV-II-E P、オリエンテック)を用いて動的粘弾性の温度依存性を測定した。結果を図1に示す。但し図中の符号は次々以下のことを示す。

【0049】A: 実施例1

B: 実施例3

C: 実施例4

D: 中国産漆(良質の天然漆)

【0050】この図1から実施例1、3及び4は中国産漆と同様に、E' - T、tan δ - T曲線ともになだらかで、室温及び高温E'が高く、tan δ_{max}の値も低かった。つまり、実施例1、3及び4の合成漆塗料は、室温における弾性率が高く、感温性が少なく、中国産漆と比べ遜色のないものであった。以上の様に、本発明の合成漆塗料は、天然漆の優れた物性である動的粘弾性を保持していると言える。

【0051】

【発明の効果】ベンゼン環に、炭素数15~22で、メチレン基を介してcis配置の二重結合を2個以上有するアルケニル基及び2個の水酸基を少なくとも置換基に持つカテコール誘導体を60%以上含有するウルシオール類似物は、ヒロタケが培養液中に分泌するラッカーゼに対して、高い基質活性を有するので、本発明により

得られた合成漆塗料は、乾燥性に優れ、塗膜の動的粘弾性等が天然漆に匹敵する膜を形成することができ、ウルシオール類似物及び培養酵素の組み合わせにより、安定した品質の合成漆塗料を容易に提供することができる。

【0052】また、本発明の合成漆塗料は先のウルシオール類似物、培養酵素ラッカーゼ、天然漆から分離した糖蛋白及び水溶性多糖類の混合物を配合するだけで調製され、本酵素の添加量により、塗装対象及び塗装方法等の仕様に合わせて任意の乾燥時間に調整することもでき

る。

【0053】

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】

【0055】図1には、実施例1、3及び4の合成漆塗料、及び乾燥性等の良い中国産漆における動的粘弾性の温度依存性を示した。

【図1】

